

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-243871

(43)公開日 平成6年(1994)9月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup> H 01M 4/58 4/02 10/40	識別記号 C	庁内整理番号 Z	F I	技術表示箇所
---	-----------	-------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平5-50227	(71)出願人 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22)出願日 平成5年(1993)2月16日	(72)発明者 黒河 宏史 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋 電機株式会社内
	(72)発明者 上原 真弓 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋 電機株式会社内
	(72)発明者 能間 俊之 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋 電機株式会社内
	(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池

(57)【要約】

【構成】負極にリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料又は金属リチウムが使用されてなる非水系二次電池において、正極活物質として、組成式  $Li_xNi_{1-y}Co_yO_{w+a}$  (但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $1.8 \leq w + 0.5$   $a \leq 2.2$ 、 $0.25 \leq a \leq 2$  である。) で表されるフッ素含有複合酸化物が使用されてなる。

【効果】充放電時に正極活物質の結晶構造の崩壊が起こりにくいためサイクル特性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】負極にリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料又は金属リチウムが使用されてなる非水系二次電池において、正極活物質として、組成式 $L_i_x N_{i1-y} C_{oy} O_v F_a$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1.1$ 、 $8 \leq v + 0.5 a \leq 2.2$ 、 $0.25 \leq a \leq 2$ である。）で表されるフッ素含有複合酸化物が使用されていることを特徴とする非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水系二次電池に係わり、詳しくはサイクル特性の向上を目的とした正極活物質の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、リチウム二次電池等の非水系二次電池が、ニッケル・カドミウム二次電池等の水系二次電池と異なり水の分解電圧を考慮する必要がないため高電圧設計が可能であるなどの理由から、脚光を浴びつつある。

【0003】而して、従来、非水系二次電池の主たる正極活物質として、組成式 $L_i_x N_{i1-y} C_{oy} O_v F_a$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1.1$ 、 $8 \leq v + 0.5 a \leq 2.2$ である。）で表される複合酸化物が使用されている。なお、組成中の $x$ は充放電時の正極活物質のリチウムイオンの吸蔵放出に伴い増減する値である。

【0004】しかしながら、この従来の非水系二次電池には、充放電を繰り返すうちに正極活物質の結晶構造が急激に崩壊することに起因して、容量が短サイクル裡に低下してしまうという問題があった。

【0005】本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、サイクル特性に優れた非水系二次電池を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水系二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、負極にリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料又は金属リチウムが使用されてなる非水系二次電池において、正極活物質として、組成式 $L_i_x N_{i1-y} C_{oy} O_v F_a$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1.1$ 、 $8 \leq v + 0.5 a \leq 2.2$ 、 $0.25 \leq a \leq 2$ である。）で表されるフッ素含有複合酸化物が使用されてなる。

【0007】本発明が改良せんとする電池（対象電池）は、負極に金属リチウム、又はリチウム合金、コークス、黒鉛などのリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料が使用されてなる非水系二次電池である。

【0008】本発明電池は、上記対象電池の正極活物質として、組成式 $L_i_x N_{i1-y} C_{oy} O_v F_a$ （但し、 $0 < x \leq 1.3$ 、 $0 \leq y \leq 1.1$ 、 $8 \leq v + 0.5 a \leq 2.2$ 、 $0.25 \leq a \leq 2$ である。）で表されるフッ素

含有複合酸化物が使用されたものである。このフッ素含有複合酸化物は、組成式 $L_i_x N_{i1-y} C_{oy} O_v F_a$ で表される従来使用されていた複合酸化物中の酸素の一部がフッ素で置換されたものである。

【0009】このフッ素含有複合酸化物は、たとえばリチウムの水酸化物、酸化物、炭酸塩又は硝酸塩と、ニッケルの水酸化物、酸化物、炭酸塩又は硝酸塩と、コバルトの水酸化物、酸化物、炭酸塩又は硝酸塩と、フッ素化合物とを所定の割合で混合し、焼成することにより得られる。

【0010】上記フッ素化合物としては、 $L_i F$ 、 $Ni F_2$ 、 $Co F_2$ 、並びに $L_i$ 、 $Ni$ 及び $Co$ の各フッ化水素塩が例示される。

【0011】組成式 $L_i_x N_{i1-y} C_{oy} O_v F_a$ 中のフッ素のストイキオメトリー $a$ が、 $0.25$ 以上、且つ、 $2$ 以下に規制されるのは、ストイキオメトリー $a$ がこの範囲を外れてフッ素置換量が過少又は過多になると、後述する実施例に示すように、フッ素置換によるサイクル特性の向上効果が十全に発現されないからである。

【0012】本発明電池は、上述した如く、負極に金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵放出可能な材料が使用されてなる非水系二次電池の正極活物質として、特定の組成式で表されるフッ素含有複合酸化物を使用した点に最大の特徴を有する。それゆえ、本発明電池を構成する電解液、セパレータ等の他の部材については特に制限されず、非水系二次電池用として従来使用され、或いは提案されている種々の材料を制限無く使用することが可能である。

【0013】たとえば、電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、 $L_i PF_6$ 、 $L_i ClO_4$ 、 $L_i CF_3 SO_3$ などの電解液溶質を $0.7$ ～ $1.5M$ （モル／リットル）、就中 $1M$ の割合で溶かした溶液が挙げられる。

## 【0014】

【作用】本発明電池においては、正極活物質として特定のフッ素含有複合酸化物が使用されているので、充放電時に正極活物質の結晶構造の崩壊が起こりにくい。なお、このように結晶構造の崩壊が起こりにくくなる理由については、本発明者らにおいても必ずしも定かではないが、酸素に比し電気陰性度の大きなフッ素で酸素を一部置換したことにより複合酸化物の結晶構造が安定化の方向に微妙に変化したためと推察される。

## 【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定され

るものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】(実施例1) 扁平型の非水系二次電池(本発明電池)を作製した。

【0017】[正極の作製]  $\text{LiOH}$  (水酸化リチウム)と、 $\text{Ni(OH)}_2$  (水酸化ニッケル)と、 $\text{LiF}$  (フッ化リチウム)とを、モル比1:2:1で混合し、酸素分圧が0.75気圧の乾燥雰囲気下において、750°Cで20時間焼成し、次いで石川式らいかい乳鉢で60分間粉碎して、正極活物質としての組成式 $\text{LiNiO}_{1.75}\text{F}_{0.5}$ で表されるフッ素含有複合酸化物を得た。

【0018】次いで、上記正極活物質(粉末)と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを、重量比率90:6:4の割合で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を成形圧2トン/cm<sup>2</sup>で加圧成形した後、250°Cで加熱処理して、直径20mmの円板状の正極を作製した。なお、正極集電体として、ステンレス鋼板(SUS304)を使用した。

【0019】[負極の作製] リチウム圧延板を所定寸法に打ち抜いて、金属リチウムからなる直径20mmの円板状の負極を作製した。なお、負極集電体として、ステンレス鋼板(SUS304)を使用した。

【0020】[電解液の調製] プロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)との等体積混合溶媒に、 $\text{LiC}_1\text{O}_4$  (過塩素酸リチウム)を1M(モル/リットル)の割合で溶かして非水系電解液を調製した。

【0021】[電池の作製] 以上の正負両極及び非水系電解液を用いて扁平型の本発明電池BA1(電池寸法:直径24mm、厚み:3.0mm)を作製した。セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに先に述べた非水系電解液を含浸させた。

【0022】図1は作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、同図に示す本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極1、2を互いに離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

【0023】正極1及び負極2は、非水系電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正負両極缶4、5が形成する電池ケース内に収容されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0024】(実施例2~5)  $\text{LiOH}$ と $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比3:4:1(実施例2)、 $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比1:1(実施例3)、 $\text{LiOH}$ と $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{NiF}_2$ (フッ化ニッケル)と $\text{LiF}$ とをモル比1:1:1(実施例4)又は $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{NiF}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比1:1:2(実施例5)で混合し、実施例1と同様に、焼成、粉碎して、順に組成式 $\text{LiNiO}_{1.875}\text{F}_{0.25}$ 、 $\text{LiNiO}_{1.5}\text{F}$ 、 $\text{LiNiO}_{1.25}\text{F}_{1.5}$ 、 $\text{LiNiOF}_2$ で表される4種のフッ素含有複合酸化物を得た。これらのフッ素含有複合酸化物を正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA2~BA5を作製した。

【0025】(実施例6~10)  $\text{LiOH}$ と $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{Co(OH)}_2$ (水酸化コバルト)と $\text{LiF}$ とをモル比1:1:1:1(実施例6)、 $\text{LiOH}$ と $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{Co(OH)}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比3:2:2:1(実施例7)、 $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{Co(OH)}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比1:1:2(実施例8)、 $\text{LiOH}$ と $\text{NiF}_2$ と $\text{Co(OH)}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比1:1:1:1(実施例9)又は $\text{NiF}_2$ と $\text{Co(OH)}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比1:1:2(実施例10)で混合し、実施例1と同様に、焼成、粉碎して、順に組成式 $\text{LiNiO}_{0.5}\text{CoO}_{0.5}\text{O}_{1.75}\text{F}_{0.5}$ 、 $\text{LiNiO}_{0.5}\text{CoO}_{0.5}\text{O}_{1.875}\text{F}_{0.25}$ 、 $\text{LiNiO}_{0.5}\text{CoO}_{0.5}\text{O}_{1.25}\text{F}_{1.5}$ 、 $\text{LiNiO}_{0.5}\text{CoO}_{0.5}\text{O}_{1.0}\text{F}_{2.0}$ で表される5種のフッ素含有複合酸化物を得た。これらのフッ素含有複合酸化物を正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA6~BA10を作製した。

【0026】(実施例11~15)  $\text{LiOH}$ と $\text{Co(OH)}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比1:2:1(実施例11)、 $\text{LiOH}$ と $\text{Co(OH)}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比3:4:1(実施例12)、 $\text{Co(OH)}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比1:1(実施例13)、 $\text{LiOH}$ と $\text{Co(OH)}_2$ と $\text{CoF}_2$ (フッ化コバルト)と $\text{LiF}$ とを1:1:1:1(実施例14)又は $\text{Co(OH)}_2$ と $\text{CoF}_2$ と $\text{LiF}$ とを1:1:2(実施例15)で混合し、実施例1と同様に、焼成、粉碎して、順に組成式 $\text{LiCoO}_{1.75}\text{F}_{0.5}$ 、 $\text{LiCoO}_{1.875}\text{F}_{0.25}$ 、 $\text{LiCoO}_{1.25}\text{F}_{1.5}$ 、 $\text{LiCoO}_{1.0}\text{F}_{2.0}$ で表される5種のフッ素含有複合酸化物を得た。但し、焼成は800°Cで行った。これらのフッ素含有複合酸化物を正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA11~BA15を作製した。

【0027】(比較例1)  $\text{LiOH}$ と、 $\text{Ni(OH)}_2$ とをモル比1:1で混合し、実施例1と同様に、焼成、粉碎して、組成式 $\text{LiNiO}_2$ で表される複合酸化物を得た。このフッ素を含有しない複合酸化物を正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC1を作製した。

【0028】(比較例2及び3)  $\text{LiOH}$ と $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比9:10:1(比較例2)又は $\text{Ni(OH)}_2$ と $\text{NiF}_2$ と $\text{LiF}$ とをモル比2:

3:5(比較例3)で混合し、実施例1と同様に、焼成、粉碎して、順に組成式 $LiNi_{0.9}O_{1.95}F_{0.1}$ 、 $LiNi_{0.9}O_{0.9}F_{2.2}$ で表される2種のフッ素含有複合酸化物を得た。これらのフッ素含有複合酸化物を正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC2及びBC3を作製した。

【0029】(比較例4)  $LiOH$ と $Ni(OH)_2$ と $Co(OH)_2$ とをモル比2:1:1で混合し、実施例1と同様に、焼成、粉碎して、組成式 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ で表される複合酸化物を得た。このフッ素を含有しない複合酸化物を正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC4を作製した。

【0030】(比較例5及び6)  $LiOH$ と $Ni(OH)_2$ と $Co(OH)_2$ と $LiF$ とをモル比9:5:5:1(比較例5)又は $Ni(OH)_2$ と $Co(OH)_2$ と $CoF_2$ と $NiF_2$ と $LiF$ とをモル比2:2:3:3:1:0(比較例6)で混合し、実施例1と同様に、焼成、粉碎して、順に組成式 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_{1.95}F_{0.1}$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_{0.9}F_{2.2}$ で表される2種のフッ素含有複合酸化物を得た。これらのフッ素含有複合酸化物を正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC5及びBC6を作製した。

【0031】(比較例7)  $LiOH$ と、 $Co(OH)_2$ とをモル比1:1で混合し、実施例1と同様に、焼成、粉碎して、組成式 $LiCoO_2$ で表される複合酸化物を得た。このフッ素を含有しない複合酸化物を正極活物質

として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC7を作製した。

【0032】(比較例8及び9)  $LiOH$ と $Co(OH)_2$ と $LiF$ とをモル比9:10:1(実施例8)又は $Co(OH)_2$ と $CoF_2$ と $LiF$ とをモル比2:3:5(実施例9)で混合し、実施例1と同様に、焼成、粉碎して、順に組成式 $LiCoO_{1.95}F_{0.1}$ 、 $LiCoO_{0.9}F_{2.2}$ で表されるフッ素含有複合酸化物を得た。このフッ素含有複合酸化物を正極活物質として使用したこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC8及びBC9を作製した。

【0033】(初期放電容量) 本発明電池BA1~BA15及び比較電池BC1~BC9について、室温(25°C)下、3mAで充電終止電圧4.2Vまで充電した後、3mAで放電終止電圧2.75Vまで放電して、各電池の初期放電容量(mAh/g)を求めた。

【0034】(500サイクル目の放電容量) 本発明電池BA1及び比較電池BC1について、室温(25°C)下、3mAで充電終止電圧4.2Vまで充電した後、3mAで放電終止電圧2.75Vまで放電する工程を1サイクルとするサイクル試験を行い、各電池の500サイクル目の放電容量(mAh/g)を求めた。

【0035】表1(実施例1~15)及び表2(比較例1~9)に、このようにして求めた各電池の初期放電容量及び500サイクル目の放電容量をまとめて示す。

【0036】

【表1】

	組成式 $Li_xNi_{1-y}Co_yO_{wF_a}$ 中の			1サイクル 目の放電容 量 mAh/g	500サイクル 目の放電容 量 mAh/g
	y	w	a		
実施例1	0	1.75	0.5	150	148
実施例2	0	1.875	0.25	150	148
実施例3	0	1.5	1	150	148
実施例4	0	1.25	1.5	150	148
実施例5	0	1	2	150	148
実施例6	0.5	1.75	0.5	145	143
実施例7	0.5	1.875	0.25	145	143
実施例8	0.5	1.5	1	145	143
実施例9	0.5	1.25	1.5	145	143
実施例10	0.5	1	2	145	143
実施例11	1	1.75	0.5	140	138
実施例12	1	1.875	0.25	140	138
実施例13	1	1.5	1	140	138
実施例14	1	1.25	1.5	140	138
実施例15	1	1	2	140	138

【0037】

【表2】

	組成式 $Li_x Ni_{1-y} Co_y O_{wF} a$ 中の			1サイクル 目の放電容 量 mAh/g	500 サイク ル目の放電 容量 mAh/g
	y	w	a		
比較例 1	0	2	0	150	130
比較例 2	0	1.95	0.1	150	130
比較例 3	0	0.9	2.2	150	130
比較例 4	0.5	2	0	145	120
比較例 5	0.5	1.95	0.1	145	120
比較例 6	0.5	0.9	2.2	145	115
比較例 7	1	2	0	140	115
比較例 8	1	1.95	0.1	140	115
比較例 9	1	0.9	2.2	140	110

【0038】両表より、本発明電池BA1～BA15は、比較電池BC1～BC9に比し、500サイクル目の放電容量の低下が少なく、総じてサイクル特性に優れていることが分かる。

【0039】叙上の実施例では、本発明を扁平型の非水系二次電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、電池の形状は特に限定されず、本発明は円筒型、角型など種々の形状の非水系二次電池に適用し得るものである。

【0040】また、Li原料としてLiOHを、Ni原料としてNi(OH)<sub>2</sub>又はNiF<sub>2</sub>を、Co原料としてCo(OH)<sub>2</sub>又はCoF<sub>2</sub>を、またフッ素化合物としてLiF、NiF<sub>2</sub>又はCoF<sub>2</sub>を使用する場合を一例に説明したが、他の材料を使用してなる本発明で規制するフッ素含有複合酸化物を正極活物質として使用した

場合においても先の本発明電池BA1～BA15と同様の優れたサイクル特性を有する非水系二次電池が得られる。

## 【0041】

【発明の効果】本発明電池は、充放電時に正極活物質の結晶構造の崩壊が起こりにくいためサイクル特性に優れるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】扁平型の本発明電池の断面図である。

## 【符号の説明】

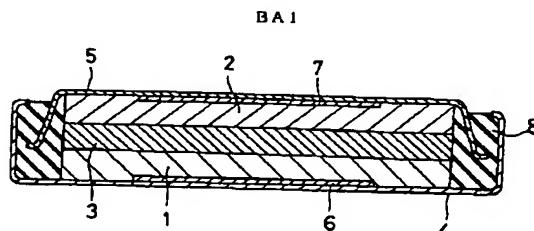
BA1 本発明電池

1 正極

2 負極

3 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内